

반응소결에 의한 SiC/MoSi₂ 복합체의 특성

한인섭 · 양준환 · 서동수*

한국에너지기술연구소 에너지재료연구팀

*충남대학교 공과대학 재료공학과

(1994년 2월 14일 접수)

Properties of SiC/MoSi₂ Composites Prepared by Reaction Sintering Method

In-Sub Han, Joon-Hwan Yang and Dong-Soo Suhr*

Energy Materials Research Team, Korea Institute of Energy Research

*Department of Material Science and Engineering, Chung Nam University

(Received February 14, 1994)

요 약

α -SiC와 흑연의 성형체 위에 Si와 MoSi₂의 혼합분말을 올려놓고 10⁻¹ torr의 진공 분위기하에서 용융, 침투시켜서 반응소결체를 제조하였다. 주사전자현미경과 X-ray 회절분석을 통하여 미세구조 및 결정상의 변화를 살펴보았으며 경도, 파괴인성 및 꺾임강도 등의 기계적 특성을 조사하였다. MoSi₂/Si 혼합비율이 증가함에 따라 잔존 실리콘은 감소하고 경도와 파괴인성이 증가하였다. 또한 용융침투 온도가 증가함에 따라 반응소결된 β -SiC가 α -SiC로 전이되는 양이 증가함을 확인할 수 있었다.

ABSTRACT

The SiC/MoSi₂ composite material was prepared by infiltration with the mixture of metal Si and MoSi₂ into the preform of α -SiC and graphite under the vacuum atmosphere of 10⁻¹ torr. The mechanical properties, phases and microstructural characteristics have been investigated by employing a universal testing machine, scanning electron microscope and X-ray diffractometer. With the increase of MoSi₂/Si mixing content, the quantity of the residual silicon phase was decreased and the hardness and fracture toughness of composite materials were increased. Also, as the infiltration temperature increased, a lot of fine-grained β -SiC phases, which were produced from the reaction of graphite and liquid silicon melt, were transformed to α -SiC phases.

1. 서 론

반응소결 탄화규소(Reaction Bonded SiC)는 내산화성과 고온 기계적 강도가 높기 때문에 가스터빈 엔진, 열교환기 부품소재, 내마모 밀봉재(wear resistance seals) 등으로 사용될 수 있는 세라믹 부품의 후보재료이다. 이 재료는 α -SiC와 탄소분말로 된 성형체내에 액상의 실리콘을 침투시켜 실리콘과 탄소와의 화학반응에 의해 β -SiC를 생성,결합시켜 제조되는 완전 치밀한 기계구조용 세라믹스로서 1960년대에 P. Popper¹⁾에 의해 연구되기 시작된 이래로 현재까지 많은 연구가 진행되고

있는 재료이다. 반응소결의 원리는 액상 실리콘과 탄소분말의 화학반응시에 발생하는 발열반응을 통하여 고상의 β -SiC를 형성하는 것으로 보고하고 있다. 반응소결의 특징은 첫째 아주 빠른 소결공정을 갖고 있는 것인데 이는 용융 실리콘과 탄소분말과의 젖음성(wettability)이 좋고 용융 실리콘의 점도가 낮으며 반응이 일어날 때 자체 발열반응이 일어나는데 기인하여 침투와 반응이 급속히 일어난다는 것에 연유한다. 두번째의 특징은 hot pressing SiC(1800°C) 또는 상압소결 SiC(2100°C)의 소결온도보다 낮은 금속 실리콘의 용융온도(1412°C) 근처에서 소결체를 얻을 수 있다. 세번째의 특징은 최종제

폼의 모양과 치수가 성형체와 유사하면서도 치밀한 소결체를 얻을 수 있다는 것이다.

그러나 이 재료의 단점으로 지적되고 있는 것은 소결체내에 잔존 실리콘이 5~10%의 체적비율을 차지하고 있어 잔존 실리콘이 용융되는 온도 이상에서는 현저한 강도의 감소를 초래하여 고온 구조재료로 사용이 제한되고 있다는 점이다.

따라서 T. Iseki²⁾ 등은 1600°C에서 반응소결 탄화규소를 제조하고 소결체내에 존재하는 실리콘을 재용융시켜 제거한후 실리콘이 있던 자리에 생성된 기공중에 MoSi₂를 용융, 재침투시켜 고온특성을 살펴보았다. 그러나 MoSi₂는 고융점(2000±20°C)을 갖는 금속간 화합물이기 때문에 기공성 SiC 성형체에 MoSi₂를 침투시키기 위해서는 2050°C의 고온을 필요로 할 뿐만 아니라 제조공정이 복잡한 단점이 있다.

본 논문의 목적은 MoSi₂가 내산화성 금속간 화합물로서 약 1000°C 이상의 고온에서는 연성(ductility)이 증가하여 취성(brittleness)이 강한 SiC 재료에 인성(toughness)을 부여함으로써 기계적 특성을 향상시킬 수 있다는 점을 감안하여 흑연분말을 함유한 SiC 성형체에 MoSi₂와 Si 혼합분말을 직접 용융, 침투시켜 잔존 실리콘의 양이 적은 SiC/MoSi₂ 복합체를 제조하여 이의 상온 기계적 특성과 미세구조 등을 살펴보는 데에 있다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료 및 시편의 제조

출발원료인 α-SiC, Si 및 MoSi₂는 평균입경이 각각 44 μm, 탄소 공급원인 흑연분말은 1 μm인 분말을 사용하였으며, Table 1에 이들 분말의 특성을 나타내었다.

성형체 제조를 위한 조합은 α-SiC 70 wt%와 흑연분말 30 wt%를 폴리에틸렌 용기에서 성형보조제인 PEG(Polyethylene Glycol, #4000, France) 4% 용액과 함께 vib-

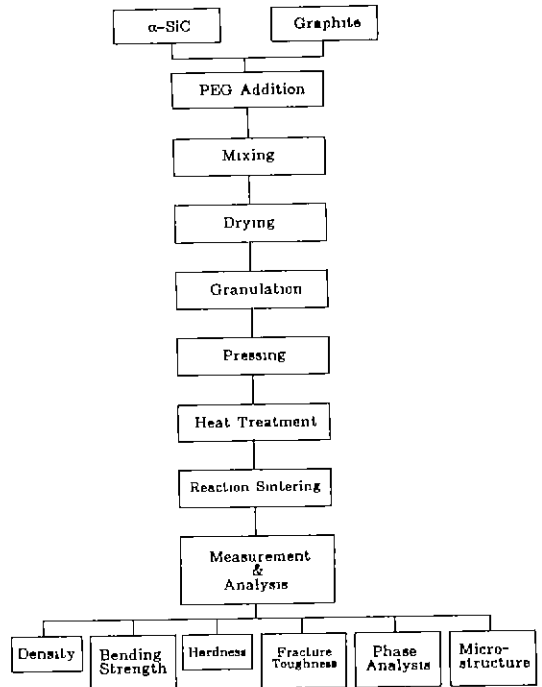


Fig. 1. Flow chart of experimental procedures.

ration pot mill을 이용하여 2시간 동안 아세톤 용액중에서 습식혼합 하였다. 성형시편은 혼합된 분말을 건조시킨후 100 mesh 체를 통과시켜 과립화를 시키고 1 inch 원형몰드에서 일축가압하여 제조하였다. 이때의 성형압력은 200 kg/cm²로 하였으며, 열처리, 반응소결 및 특성 평가는 Fig. 1의 실험순서와 같이 진행하였다.

성형된 시편은 반응소결을 하기 전에 먼저 상온에서 600°C 까지 50°C/h의 승온속도로 질소가스 중에서 열처리를 하여 성형보조제를 연소시킴으로써 성형체내에 많은 기공을 형성시켜 반응소결 온도에서 용융된 MoSi₂와 Si의 혼합분말이 쉽게 침투할 수 있도록 하였다. 소결

Table 1. Characteristics of Raw Materials

Starting Materials	α-SiC	Graphite	Silicon	MoSi ₂
Particle Size	44 μm	1 μm	44 μm	44 μm
Specific Gravity	3.2	2.15	2.33	6.24
Purity	SiC >98% Free SiO ₂ <0.3% Free C ₂ <0.1% Total Fe <0.05%	C >99.9%	Si >99.9%	MoSi ₂ >99.9%
Maker	Showadenko, Japan	Acheson, U.K.	Pure Chemical, Japan	Apogee Tech, U.S.A.

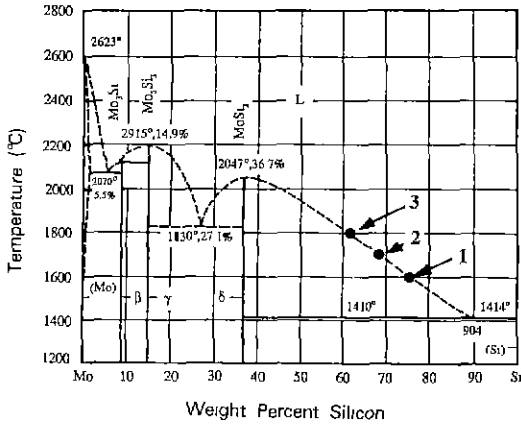


Fig. 2. Mo-Si binary phase diagram¹⁾.

Table 2. Mixing Percent of MoSi₂ and Si with Liquidus Temperature

Sample No.	Temperature (°C)	MoSi ₂ (wt%)	Si (wt%)	Total (%)
1	1600	39.7	60.3	100
2	1700	47.6	52.4	100
3	1800	60.3	39.7	100

시편의 제조는 열처리된 성형체 위에 용융침투시킬 혼합분말을 올려놓고 이들을 boron nitride가 도포된 흑연도가니에 넣어 감압장치(10⁻¹ torr)가 되어 있는 진공 유도가열로에서 1600, 1700, 1800°C의 세가지 온도조건으로 혼합분말을 용융, 침투시켜 제조하였다. 혼합분말중 MoSi₂와 Si의 혼합비율은 Fig. 2의 Mo-Si 2성분계 상평형도를 근거로 하여 각 반응온도에 해당하는 MoSi₂와 Si의 혼합비율을 정하였다. 이때 반응온도 및 혼합비율은 Table 2와 같다. MoSi₂를 첨가하지 않은 경우에는 반응소결 온도를 1550°C로 하였다.

2.2. 측정 및 분석

반응소결된 시편의 특성분석을 위하여 밀도, 썩임강도, 경도, 파괴인성, 상분석 및 미세구조의 관찰을 수행하였다. 밀도의 측정은 Archimedes법에 따라 실시하였고 썩임강도는 각 시편의 모서리에 존재하는 미소결함을 제거하기 위해 SiC 연마지 및 1.0 μm의 다이아몬드 페이스트에서 가공연마를 한 후 만능강도 시험기(Instron 1127, U.S.A.)를 이용하여 하부 span 6 mm, cross head speed 0.5 mm/min의 조건으로 상온에서 4점 썩임강도로 측정하였다. 경도 및 파괴인성은 소결시편을 SiC 연마

지에서 #600, 800, 1000, 1200으로 차례로 연마한후 다이아몬드 페이스트를 이용하여 9, 6, 3, 1, 0.25 μm의 순으로 경면연마하여 Vickers 미소경도기(Akashi, MVK-E, Japan)를 이용하여 입자압입법(Indentation Method)으로 측정하였다. 이때 압입하중은 500 g, 압입 유지시간은 10초로 하여 측정하였으며 파괴인성의 계산은 Lawn과 Fuller³⁾에 의해 제안된 식으로 산출하였다. 상분석은 X-ray diffractometer(Rigaku, RTP 300RC, Japan)를 이용하여 30 kV~15 mA의 조건에서 Cu target를 사용하여 분석하였다. 또 미세구조는 각 시편을 SiC연마지와 다이아몬드 페이스트에서 경도 및 파괴인성 측정시의 조건으로 연마한후 SEM(Philips, XL-30, Netherlands)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 MoSi₂의 첨가량에 따른 반응소결 시편의 SEM 사진이다. MoSi₂의 첨가량이 증가할수록 소결시편내에 존재하는 MoSi₂의 양(회색부분)도 증가하여 출발원료인 α-SiC 입자들 주위에 고르게 분포되어 있음을 알 수 있으며, Si와 흑연과의 반응으로 인하여 이들의 입경계를 따라 석출된 것으로 보이는 β-SiC도 나타나고 있다. 따라서 각 반응소결 온도에서 Si/MoSi₂의 용액이 잘 침투가 된 SiC/MoSi₂계 복합체가 제조되었음을 알 수 있다.

이러한 미세조직의 구성성분은 Fig. 4의 backscattered electron image를 보면 더욱 확실하게 알 수 있다. Fig. 4는 Fig. 3의 동일면에 대한 사진이다. Fig. 4(a)의 0 wt% MoSi₂의 경우는 검은색의 큰 입자로 이루어진 α-SiC, 흐린 회색 부분인 잔존 Si 및 짙은 회색부분의 작은 입자로 이루어진 β-SiC로 형성되어 있음을 쉽게 관찰할 수 있다. 이와 같은 순수한 Si만을 침투시키는 반응소결 SiC 소결체의 제조 및 소결기구는 이미 여러 연구자들에 의해 보고되고 있다⁵⁻⁹⁾.

한편 Fig. 4의 (b), (c), (d)와 같이 MoSi₂가 침투된 시편의 미세조직은 밝은 회색의 MoSi₂, 흐린 회색의 잔존 Si, 검은색 큰 입자의 α-SiC 및 α-SiC 주위에서 작은 입자로 존재하는 짙은 회색의 β-SiC로 구성되어 있음을 쉽게 알 수 있다. MoSi₂ 첨가량이 증가할수록 밝은 회색의 MoSi₂가 증가됨을 알 수 있다.

또한 Fig. 3에서 설명한 원리의 α-SiC 입자의 주위에서 epitaxial하게 석출되어 성장하는 SiC는 Fig. 5의 SEM image를 보면 구분할 수 있다. Fig. 5(a)에서 (A) 부분은 출발원료인 α-SiC이며, (B) 부분은 α-SiC 계면에서 석

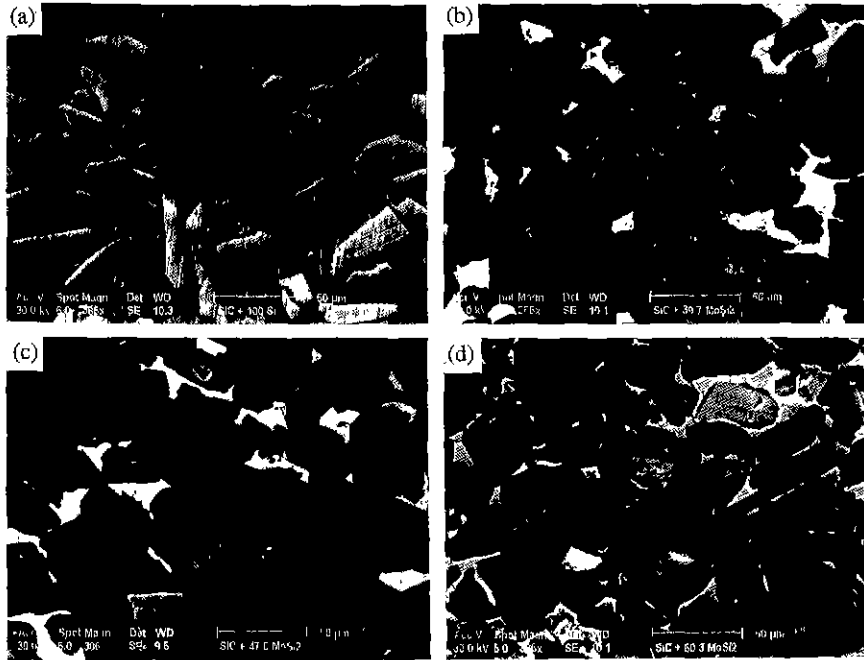


Fig. 3. SEM image of the reaction bonded SiC as a function of starting MoSi_2 contents in the Si- MoSi_2 mixture to be sintered.

(a) 0 wt% (b) 39.7 wt% (c) 47.6 wt% (d) 60.3 wt%

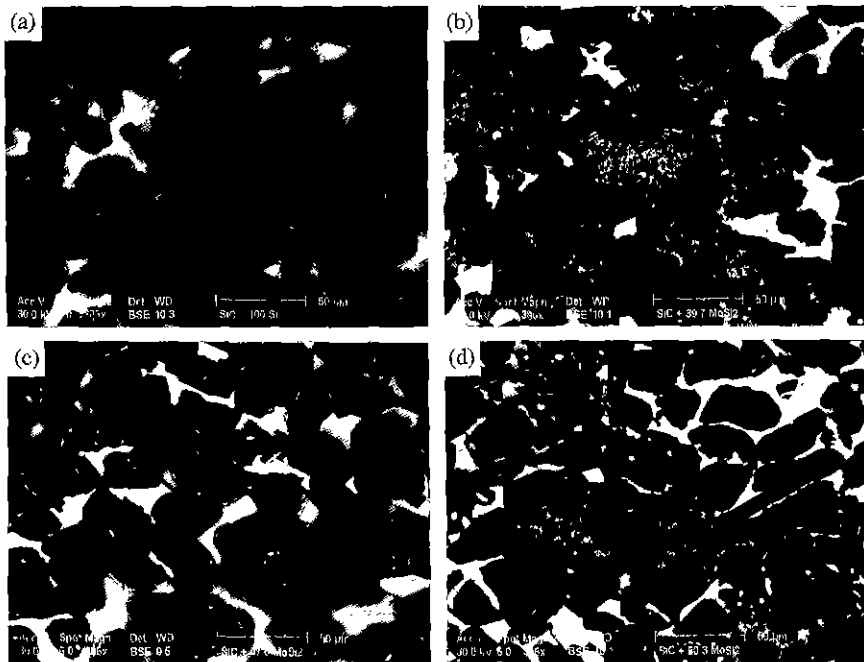


Fig. 4. Backscattered electron image of the reaction bonded SiC as a function of starting MoSi_2 contents in the Si- MoSi_2 mixture to be sintered.

(a) 0 wt% (b) 39.7 wt% (c) 47.6 wt% (d) 60.3 wt%

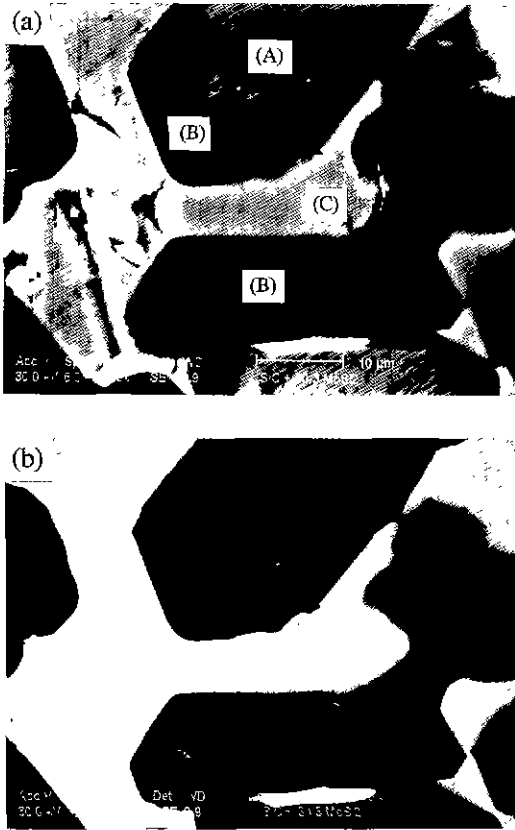


Fig. 5. Reaction bonded SiC with 60.3 wt% MoSi₂ content showing the epitaxial growth of SiC.
 (a) Secondary electron image
 (b) Backscattered electron image

출되어 성장한 SiC이고 (C) 부분은 침투된 MoSi₂이다. 이 동일면의 back-scattered electron image[Fig 5(b)]를 보면 원래의 α-SiC와 그 제면에 석출된 SiC가 같은 색상으로 나타나는 것으로 보아 동일한 성분으로 이루어졌음을 알 수 있다. 이전의 연구자¹⁰⁾들에 의하면 실리콘과 탄소와의 반응에 의해 생성된 β-SiC는 α-SiC 모입자에 먼저 석출하게 되고 극부적으로 고온으로 되는 곳에서 α-SiC로 전이한다고 보고하고 있어 본 연구에서 반응생성된 β-SiC도 α-SiC의 형태로 전이되었을 것이라 예상된다. 더우기 MoSi₂의 첨가량이 39.7 wt%에서 60.3 wt%로 증가됨에 따라 용융침투 온도가 증가되어야 하기 때문에 새로 생성된 β-SiC가 α-SiC로의 전이될 수 있는 온도의 상승작용을 가속화시켰을 것으로 판단된다. 또한 침투되는 실리콘과 성형체속의 흑연이 반응할 때 발열 반응을 일으키게 되는데¹⁰⁾ 이때의 발열반응도 α-SiC로 전이될 수 있는 온도의 상승작용을 하였을 것이라 생

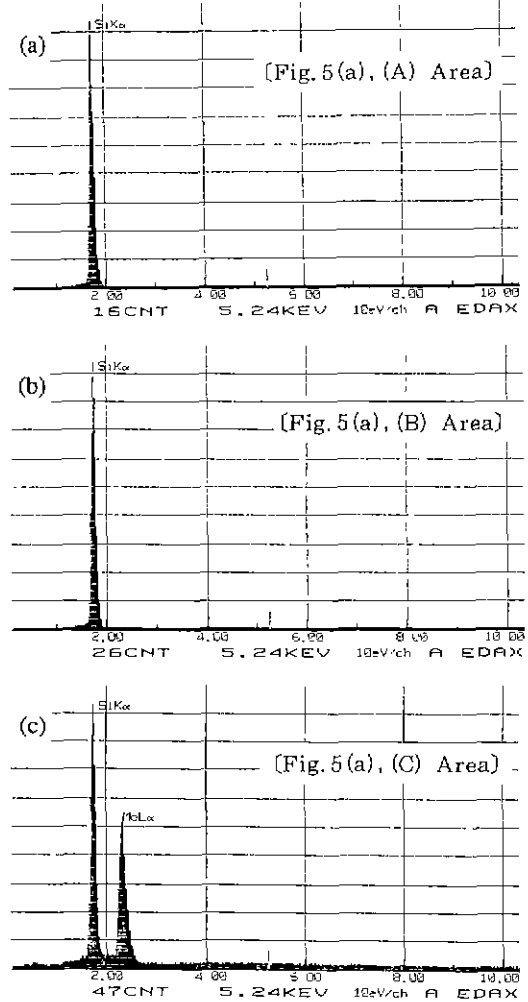


Fig. 6. EDS spectra of reaction bonded SiC with 60.3 wt% MoSi₂ content.
 (a) Original α-SiC
 (b) Epitaxial growth SiC
 (c) MoSi₂

각된다 한편 Fig.6은 이들 각 부분에 대한 EDS 분석 결과로써 Fig.5에서 (A)와 (B)부분으로 표시한 부분은 Si만이 검출되고 (C)부분은 Si와 Mo가 검출됨으로써 MoSi₂의 용융침투에 의한 SiC/MoSi₂의 복합체가 제조되었음을 알 수 있다.

Fig.7은 각 시편에 대한 X-ray 회절분석의 결과이다. 이 결과에서 보면 MoSi₂가 첨가되지 않은 소결시편의 결정상은 일반적인 반응소결 SiC에서와 같이 α-SiC, β-SiC 및 잔존 Si만으로 존재하고 있는 것을 알 수 있다. 그러나 MoSi₂가 첨가되면서 소결체내에 존재하는 결정

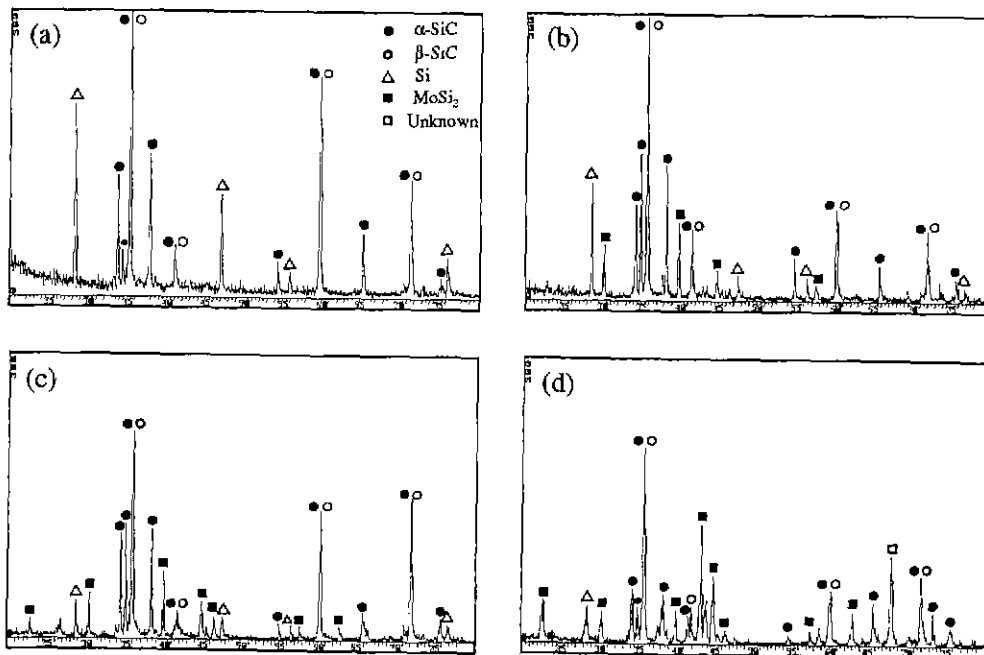


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of reaction bonded SiC as a function of starting MoSi_2 contents in the Si- MoSi_2 mixture to be sintered.
 (a) 0 wt% (b) 39.7 wt% (c) 47.6 wt% (d) 60.3 wt%

상은 MoSi_2 가 첨가되지 않은 경우에서의 결정상 이외에 MoSi_2 및 소량의 Mo_5Si_3 의 결정상도 나타나고 있었다. Fig. 7(d)의 60 wt% MoSi_2 가 첨가된 소결시편에서는 소량의 Si- MoSi_2 -C의 3성분계 화합물로 생각되는 미확인 peak도 관찰되었다. 특히 MoSi_2 의 첨가량이 증가함에 따라 2θ 각 $44.8, 30.2, 39.8^\circ$ 등에서 tetragonal MoSi_2 결정의 주 peak가 나타나고 있으며, 2θ 각 42.8° 에서 tetragonal Mo_5Si_3 의 주 peak도 나타나고 있음을 알 수 있다. 또한 MoSi_2 의 첨가량이 증가함에 따라 잔존 Si의 결정 peak는 현저히 작아지고 있었으며, 반대로 MoSi_2 나 Mo_5Si_3 의 결정 peak는 그 세기가 증가되고 있음을 알 수 있다. 이와같은 결과는 MoSi_2 첨가량이 증가됨에 따라 잔존 Si가 MoSi_2 로 대체되고 있음을 의미하며, 이는 Fig. 3 또는 4에서 볼 수 있는 미세구조와 잘 일치하는 결과를 나타내고 있다. 또한 SiC는 1800°C 이상의 온도에서 α 상이 이들의 여러 다형(polytype)중에서 더 안정한 결정상으로 존재하고 있음이 보고되고 있는 것파도 잘 일치하고 있음을 보여주고 있다¹⁰⁾.

Fig. 8은 MoSi_2 의 첨가량에 따른 복합체의 소결밀도의 변화를 나타낸 것으로써 MoSi_2 의 첨가량이 증가할수록 소결밀도가 약 3.2 g/cm^3 에서 3.8 g/cm^3 으로 증가하고

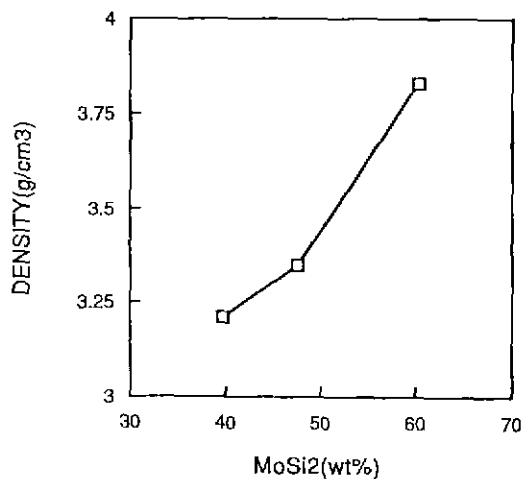


Fig. 8. Sintered density as a function of starting MoSi_2 contents.

있음을 알 수 있다. 이는 Fig. 3, Fig. 4의 MoSi_2 첨가량에 따른 미세구조 변화에서 확인할 수 있듯이 MoSi_2 의 비율이 높을수록 Si보다 비중이 높은 MoSi_2 의 침투량이 증가했기 때문이라 생각된다.

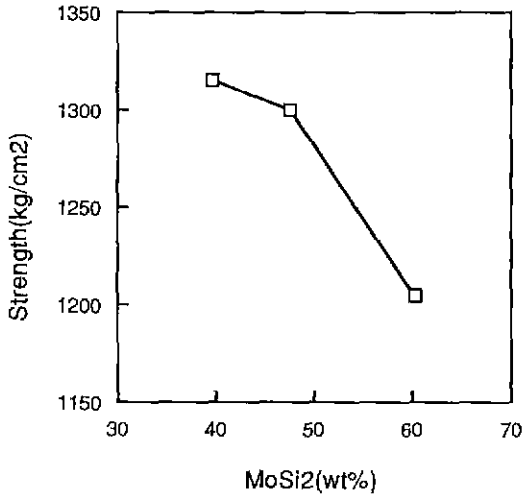


Fig. 9. Bending strength as a function of starting MoSi₂ contents.

Fig. 9는 MoSi₂의 첨가량에 따른 꺾임강도의 변화를 나타낸 것으로서 소결밀도에서와는 달리 MoSi₂의 첨가량이 증가함에 따라 그 값은 감소하고 있었다. 이러한 현상은 소성온도 영역에서 냉각될 때 MoSi₂와 SiC간의 열팽창계수의 차이에 의해 MoSi₂내 또는 주위에 잔유응력이 생겨 이러한 잔유응력이 MoSi₂ 주위에 있는 SiC에서 미소균열을 일으키기 때문에 MoSi₂가 첨가된 반응소결 SiC 복합체는 Si만 첨가된 순수한 반응소결 SiC에 비해 상온의 꺾임강도값은 떨어지는 것으로 알려져 있으며, 본 연구자들에 의한 Si만 첨가된 반응소결 SiC에서의 상온 꺾임강도 값은 약 3000 kg/cm²이었다¹²⁾. 또한 순수한 반응소결 SiC에 있어서도 이러한 열팽창계수의 차이에 의한 잔유응력의 영향은 이미 보고된 바 있다¹⁰⁾. 또한 MoSi₂는 약 1000°C 부근에서는 brittle-to-ductile 전이를 하고 이 온도 이상에서 강도는 소성변형에 지배를 받지만 상온에서는 취성파괴를 하기 때문에¹¹⁾ 본 실험에서도 이러한 영향들에 의해 MoSi₂가 증가하게 된 경우 상온 꺾임강도 값이 낮아진 것으로 생각된다.

Fig. 10은 MoSi₂의 첨가량에 따른 Vickers 경도와 파괴인성의 값을 나타낸 것으로 MoSi₂ 첨가량이 증가함에 따라 경도와 파괴인성이 점차 증가되는 것을 알 수 있다. 이러한 이유는 소결시편내에 용융침투 되는 MoSi₂의 양이 증가됨에 따라 상대적으로 잔존 Si는 감소하게 되어 그 값이 약간 증가된 것으로 생각된다. Si만 첨투된 반응소결 SiC에서의 경도 및 파괴인성의 값은 본 연구자들에 의해 이미 보고가 되었으며¹²⁾ 그 값은 각각 약 22 GPa 및 1.3 MN/m^{3/2}이었다. 순수한 MoSi₂의 파괴인성의

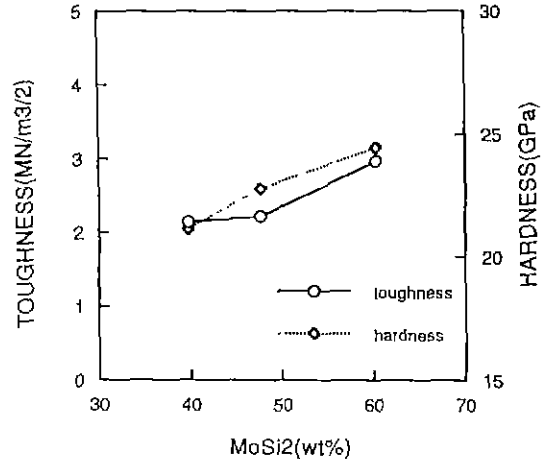


Fig. 10. Hardness and fracture toughness as a function of starting MoSi₂ contents.

값은 약 2.85 MN/m^{3/2}로 보고되고 있다¹³⁾. 한편 본 실험에서의 경도 및 파괴인성값은 각각 21~24 GPa 및 2.2~3.1 MN/m^{3/2}로써 경도는 순수한 반응소결 SiC와 유사한 값을 보였으나 파괴인성값은 순수한 반응소결 SiC보다는 높고 MoSi₂와는 유사한 값을 나타내고 있다. 따라서 MoSi₂/Si 혼합비가 증가됨에 따라 상온의 파괴인성 증가에 기여하고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

SiC/C의 성형체에 MoSi₂/Si의 혼합비를 변화시키면서 용융, 침투시켜 반응 소결체를 제조하고 그 특성을 살펴본 결과는 다음과 같다.

1. X-ray 및 SEM을 통한 상분석 및 미세구조를 관찰한 결과 MoSi₂의 첨가량이 증가됨에 따라 Si만 용융침투시킨 순수한 반응소결 SiC에 비해 잔존 Si가 현저히 감소된 치밀한 SiC-MoSi₂계 복합체를 제조할 수 있었다.
2. MoSi₂가 첨가되지 않은 일반적인 반응소결 SiC에 비해 SiC-MoSi₂계 복합체의 꺾임강도는 감소하였으나 Vickers 경도 및 파괴인성은 증가하였다.
3. MoSi₂의 첨가량이 증가함에 따라 Vickers hardness와 fracture toughness 값은 증가하였으며, 60.3 wt% MoSi₂의 첨가시 그 값은 각각 24 GPa 및 3.1 MN/m^{3/2}이었다.

REFERENCES

1. P. Popper, "The Preparation of Dense Self-Bonded

- Silicon Carbides," Special Ceramics, Heywood, London, 209-219 (1981).
2. C.B. Lim, T. Yano, T. Iseki, "Microstructure and Mechanical Properties of RB-SiC/MoSi₂ Composites," *J. Mat. Sci.*, **24**, 4144-4151 (1989).
 3. B.R. Lawn and E.R. Fuller, "Equilibrium Penny-like Cracks in Indentation Fracture," *J. Mat. Sci.*, **10**, 2016-2024 (1975).
 4. M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, 2nd Edition, McGraw-Hill, (1958).
 5. S. Shinozaki, J.E. Noaks and H. Sato, "Recrystallization and Phase Transformation in Reaction-Sintered SiC," *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**(5-6), 237-247 (1978).
 6. G.R. Sawyer and T.F. Page, "Microstructural Characterization of "REFEL" (Reaction-Bonded) Silicon Carbides," *J. Mat. Sci.*, **13**, 885-904 (1978).
 7. R. Pampuch, E. Warasek and J. Bialoskorski, "Reaction Mechanism in Carbon-Liquid Silicon Systems at Elevated Temperature," *Ceram. Int.*, **12**, 99-106 (1986).
 8. C.B. Lim and T. Iseki, "Transport of Fine-Grained β -SiC in SiC/Liquid Si System," *Adv. Ceram. Mater.*, **3**, 291-293 (1988).
 9. C.B. Lim and T. Iseki, "Formation and Transformation of Intergranular and Nodular Fine-Grained β -SiC in reaction-Sintered SiC," *Adv. Ceram. Mater.*, **3**, 590-594 (1988).
 10. J.N. Ness and T.F. Page, "Microstructural Evolution in Reaction-Bonded Silicon Carbides," *J. Mat. Sci.*, **21**, 1377-1397 (1980).
 11. J. Schlichting, "Molybdenum-Disilicide as Component of Morden High Temperature Composites," *High Temp.-High Pressure*, **10**(3), 241-269 (1978).
 12. 한인섭, 양준환, 서동수, "흑연첨가량에 따른 반응소결 탄화규소의 특성," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **30**(1), 69-77 (1993).
 13. A.K. Bhattacharya and J.J. Petrovic, "Hardness and Fracture Toughness of SiC-Particle-Reinforced MoSi₂ Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(10), 2700-2703 (1991).